



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属 理论与技术前沿丛书
SERIES OF THEORETICAL AND TECHNOLOGICAL FRONTIERS OF
NONFERROUS METALS

铝合金组织细化用中间合金

MASTER ALLOYS FOR THE STRUCTURE REFINEMENT OF ALUMINIUM ALLOYS

刘相法 边秀房 著

Liu Xiangfa Bian Xiufang



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目

NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

铝合金组织细化用中间合金

MASTER ALLOYS FOR THE STRUCTURE REFINEMENT OF ALUMINIUM ALLOYS

刘相法 边秀房 著

Liu Xiangfa Bian Xiufang



中南大学出版社

www.csupress.com.cn



中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

铝合金组织细化用中间合金/刘相法,边秀房著.

—长沙:中南大学出版社,2012

ISBN 978-7-5487-0450-8

I. 铝... II. ①刘...②边... III. 铝合金—精细加工—中间合金 IV. ①TG146.2②TF8

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第265750号

铝合金组织细化用中间合金

刘相法 边秀房 著

责任编辑 刘颖维

责任印制 周颖

出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

印装 长沙超峰印刷有限公司

开本 720×1000 B5 印张 14.25 字数 268千字

版次 2012年11月第1版 2012年11月第1次印刷

书号 ISBN 978-7-5487-0450-8

定价 68.00元

内容简介

Introduction

本书介绍了微细化铝合金用中间合金的制备方法、组织特点、应用原理与晶粒细化机制。主要包括：铝合金的应用现状与发展趋势，论述了铝合金晶粒细化的意义、原理与方法；Al-Ti-B 中间合金的制备、组织结构、细化行为和细化机理；Al-Ti-C 和 Al-Ti-C-B 中间合金及其对纯铝及铝合金的细化行为；Al-P 中间合金及其在 Al-Si、Al-Mg₂Si、Mg-Al-Si 合金中的应用；Si-P 系中间合金及其应用。

本书可作为特种合金材料制备、液态金属加工和凝固组织控制等相关专业在校师生、研究人员及铝加工行业专业技术人员的参考书。

作者简介

About the Author

刘相法，1961年9月出生，博士，教授，博士研究生导师。山东大学材料液固结构演变与加工教育部重点实验室主任。国家杰出青年科学基金获得者，享受国务院政府特殊津贴专家，泰山学者特聘专家，山东省有突出贡献的中青年专家。

长期从事液态金属与熔体技术、凝固组织微细化、金属材料强韧化，遗传性中间合金和新型合金材料等方面的研究工作。在国内外学术刊物上发表论文200余篇，其中SCI收录150余篇。

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委员 (按姓氏笔画排序)

| | | | |
|-----|---------|-----|---------|
| 于润沧 | 中国工程院院士 | 古德生 | 中国工程院院士 |
| 左铁镛 | 中国工程院院士 | 刘业翔 | 中国工程院院士 |
| 刘宝琛 | 中国工程院院士 | 孙传尧 | 中国工程院院士 |
| 李东英 | 中国工程院院士 | 邱定蕃 | 中国工程院院士 |
| 何季麟 | 中国工程院院士 | 何继善 | 中国工程院院士 |
| 余永富 | 中国工程院院士 | 汪旭光 | 中国工程院院士 |
| 张文海 | 中国工程院院士 | 张国成 | 中国工程院院士 |
| 张懿 | 中国工程院院士 | 陈景 | 中国工程院院士 |
| 金展鹏 | 中国科学院院士 | 周克崧 | 中国工程院院士 |
| 周廉 | 中国工程院院士 | 钟掘 | 中国工程院院士 |
| 黄伯云 | 中国工程院院士 | 黄培云 | 中国工程院院士 |
| 屠海令 | 中国工程院院士 | 曾苏民 | 中国工程院院士 |
| 戴永年 | 中国工程院院士 | | |

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司总经理)

副主任

邱冠周(教授 国家“973”项目首席科学家)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东(教授 中南大学出版社社长)

委员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 陈灿华

胡业民 刘 辉 谭 平 张 曦 周 颖

汪宜晔 易建国 李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础，是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国，我国在有色金属研究领域，特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速，产量连年来居世界首位，有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时，有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出，对国外资源的依赖程度逐年增加，严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展，已探明的优质矿产资源接近枯竭，不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机，而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后，对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合的有色金属科技图书的出版，对于提高我国有色金属工业的自主创新能力，促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用，确保我国有色金属产业的可持续发展，具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目，《有色金属理论与技术前沿丛书》计划出版 100 种图书，涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。《有色金属理论与技术前沿丛书》瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在《有色金属理论与技术前沿丛书》的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、科研院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王淀佐

2010年12月

前言

Foreword

熔炼工作合金时所需炉料主要包括纯组元、回炉料、中间合金及辅助材料。

中间合金，英文名称“master alloy”，亦称母合金，是指预先制备好的、由两种或多种元素在特定条件下制成的对工作合金具有改性作用的合金炉料。改性作用是指中间合金含有的元素或金属间化合物对工作合金的组织、性质和性能起到的改善作用。

在工作合金熔炼过程中，中间合金便于加入，可最大限度地降低或消除单一元素加入时的诸多弊端，从而获得化学成分准确、组织均匀和性能改善的高质量合金制品或半成品。通常中间合金中的第二或第三组元是一些高熔点、难溶解、易氧化或对人体有危害的元素，如 Mo、Fe、Sr 和 Be 等。传统意义上，使用中间合金的目的是便于加入上述 4 类元素，以获得成分准确的工作合金，同时又简化工作合金的熔炼工艺。

随着熔炼技术水平的不断提高，中间合金的用途日益广泛，功效日渐显著，意义越发重要，特别是它对工作合金的改性作用，能达到“四两拨千斤”的功效。一些高性能材料往往通过使用中间合金来实现对其控制，使之成为提高材料质量的重要手段。由于从终端制品无法考察在熔炼中间环节所采用的中间合金，因而其技术保密性很强。

作为改性用途的中间合金，其结构和组织状态非常关键，即使中间合金的化学成分相同，其功效也会截然不同，因此具有很强的遗传效应。另外，中间合金有其时效性，应用不当会导致“中毒”或带来副作用，因此使用方法也很重要。

本书的撰写基于著者十几年来对中间合金的研究工作，系统介绍了微细化铝合金用中间合金的制备方法、组织特点、应用原

理与晶粒细化机制。全书共分5章,第1章概述了铝合金的应用现状与发展趋势,论述了铝合金晶粒细化的意义、原理与方法;第2章介绍了Al-Ti-B中间合金的制备、组织结构、细化行为和细化机理;第3章介绍了Al-Ti-C和Al-Ti-C-B中间合金及其对纯铝及铝合金的细化行为;第4章介绍了Al-P系中间合金及其在Al-Si、Al-Mg₂Si、Mg-Al-Si合金中的应用;第5章介绍了Si-P系中间合金及其应用。

本书由刘相法教授和边秀房教授共同规划、修改和定稿。具体分工为第1章、第2章和第3章由刘相法撰写,李鹏廷、丁海民和聂金凤参与了本部分撰写工作;第4章由左敏撰写,武玉英、李冲、李大奎和侯静参与了本部分撰写工作;第5章由吴亚平撰写,戴洪尚参与了本部分撰写工作。高聪娟和田文婕做了部分图表处理工作。全书由武玉英博士校对。

本书可作为特种合金材料制备、液态金属加工和凝固组织控制等相关专业在校师生、研究人员及铝加工行业专业技术人员的参考书。

特别感谢 Yücel Birol 博士为本书提供了多幅 Al-Ti-B 中间合金照片。本书中许多研究成果是由著者课题组多位成员完成的,感谢课题组各位老师和研究生的辛勤工作,以及国家自然科学基金项目(50625101、51071097)和国家重点基础研究发展计划项目(2012CB825702)的资助。

由于作者水平有限,加之相关研究工作仍在进行中,书中难免有不足之处,敬请读者批评指正。

著者

2012年6月于济南

| | |
|--|----|
| 第 1 章 铝合金组织细化概论 | 1 |
| 1.1 铝及铝合金的应用与发展 | 1 |
| 1.2 铝合金晶粒细化的意义 | 2 |
| 1.3 晶粒形成原理 | 5 |
| 1.3.1 均质生核 | 5 |
| 1.3.2 非均质生核 | 7 |
| 1.3.3 生核率 | 10 |
| 1.3.4 生核剂 | 10 |
| 1.4 晶粒细化方法 | 12 |
| 1.4.1 化学法 | 12 |
| 1.4.2 热控法 | 13 |
| 1.4.3 动态晶粒细化法 | 13 |
| 参考文献 | 14 |
| 第 2 章 Al - Ti - B 中间合金的制备及其细化性能 | 16 |
| 2.1 Al - Ti - B 中间合金的发展历程 | 16 |
| 2.2 Al - Ti - B 中间合金的制备方法 | 18 |
| 2.2.1 制备方法简介 | 18 |
| 2.2.2 氟盐法制备 Al - Ti - B 中间合金的影响因素 | 21 |
| 2.3 Al - Ti - B 中间合金线材加工方法 | 24 |
| 2.3.1 竖式水冷半连续铸造 (DC) 与挤压法 | 25 |
| 2.3.2 连续铸挤法 | 25 |
| 2.3.3 连铸连轧法 | 27 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 2 / | 铝合金组织细化用中间合金 | |
| 2.4 | Al - Ti - B 中间合金的相组成及其结构演变 | 28 |
| 2.4.1 | TiAl ₃ 相的形貌与形成 | 28 |
| 2.4.2 | TiAl ₃ 在铝熔体中的溶解动力学 | 30 |
| 2.4.3 | TiB ₂ 化合物 | 39 |
| 2.5 | Al - Ti - B 中间合金对铝及铝合金的细化行为 | 42 |
| 2.5.1 | Al - Ti - B 中间合金对工业纯铝细化效果的遗传效应 | 42 |
| 2.5.2 | Al - Ti - B 中间合金对 A356 合金的晶粒细化行为 | 44 |
| 2.5.3 | Al - Ti - B 中间合金对含 Zr 铝合金的晶粒细化行为 | 46 |
| 2.6 | Al - Ti - B 中间合金对铝合金的细化机理 | 49 |
| 2.6.1 | 包晶理论 | 49 |
| 2.6.2 | 碳化物 - 硼化物粒子理论 | 50 |
| 2.6.3 | 复相生核理论 | 50 |
| 2.6.4 | 晶体分离与增殖理论 | 52 |
| 2.6.5 | 界面过渡区理论 | 52 |
| | 参考文献 | 54 |
| 第3章 | Al - Ti - C 与 Al - Ti - C - B 中间合金及其细化性能 | 57 |
| 3.1 | Al - Ti - C 中间合金的发展历程 | 57 |
| 3.2 | Al - Ti - C 中间合金的铝熔体反应合成 | 59 |
| 3.2.1 | 熔体反应法合成 TiC 的热力学分析 | 59 |
| 3.2.2 | 合成方式对 TiC 组织形貌的影响 | 61 |
| 3.2.3 | TiC 粒子的尺寸控制 | 63 |
| 3.3 | Al - Ti - C 中间合金对纯铝的细化行为 | 65 |
| 3.3.1 | 不同成分 Al - Ti - C 中间合金的细化效果对比 | 65 |
| 3.3.2 | Si、Mg、Zr 元素对 Al - Ti - C 细化行为的影响 | 66 |
| 3.3.3 | Al - Ti - C 中间合金细化 α - Al 的机理分析 | 70 |
| 3.4 | Al - Ti - C - B 中间合金及其细化行为 | 75 |
| 3.4.1 | TiC 的结构性质 | 76 |
| 3.4.2 | Al - Ti - C - B 中间合金的微观组织结构 | 77 |
| 3.4.3 | B 元素对 TiC 形貌的影响 | 79 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4.4 Al - Ti - C - B 中间合金的晶粒细化行为 | 82 |
| 参考文献 | 85 |
| 第 4 章 Al - P 系中间合金及其应用 | 88 |
| 4.1 Al - Si 合金磷细化处理概述 | 88 |
| 4.1.1 Al - Si 合金的组织特征 | 88 |
| 4.1.2 Al - Si 合金中初晶 Si 的磷细化处理 | 89 |
| 4.1.3 影响磷细化效果的因素 | 91 |
| 4.2 Al - P 系中间合金相组成及其控制 | 93 |
| 4.2.1 Al - P 系中间合金物相组成 | 93 |
| 4.2.2 Al - Si - P 熔体中 AlP 团簇结构 | 94 |
| 4.2.3 Al - Si - P 合金相组成及其微观组织特征 | 99 |
| 4.2.4 Al - Zr - P 合金相组成及其微观组织特征 | 100 |
| 4.2.5 Al - Cu - P 合金相组成及其微观组织特征 | 102 |
| 4.3 Al - P 系中间合金磷化物生长机制研究 | 104 |
| 4.3.1 Al - Si - P 合金中 AlP 孪晶生长机制 | 104 |
| 4.3.2 Al - Zr - P 合金中 ZrP 生长行为研究 | 113 |
| 4.4 Al - P 中间合金对初晶 Si 相的细化机制 | 118 |
| 4.4.1 Al - P 中间合金对初晶 Si 相的连续生核机制 | 118 |
| 4.4.2 TiB ₂ 与 AlP 对初晶 Si 的复合粒子生核机制 | 122 |
| 4.5 Al - P 系中间合金在 Al - Si 合金细化中的应用 | 130 |
| 4.5.1 Al - Si - P 中间合金微观组织与细化行为的关系 | 131 |
| 4.5.2 Al - Si - P 中间合金对 A390 合金细化工艺参数优化 | 136 |
| 4.5.3 Al - Si - Cu - P 中间合金对 A390 合金的细化处理 | 142 |
| 4.5.4 Al - Zr - P 中间合金在 Al - Si 合金细化中的应用 | 144 |
| 4.5.5 AlP 对铝合金中富铁相的诱导作用 | 148 |
| 4.6 Al - P 中间合金对 Mg ₂ Si 相的细化处理 | 153 |
| 4.6.1 Al - Mg ₂ Si 合金中初晶 Mg ₂ Si 的细化处理 | 153 |
| 4.6.2 Mg - Al - Si 合金中初晶 Mg ₂ Si 的细化处理 | 157 |
| 参考文献 | 163 |

| | |
|----------------------------------|-----|
| 第5章 Si-P系中间合金及其应用 | 171 |
| 5.1 Si-P系中间合金的相组成与组织形貌 | 171 |
| 5.1.1 Si-P二元中间合金的相组成与组织形貌 | 171 |
| 5.1.2 Si-Cu-P中间合金的相组成与组织形貌 | 171 |
| 5.1.3 Si-Mn-P中间合金的相组成与组织形成规律 | 173 |
| 5.1.4 Si-Zr-Mn-P中间合金的相组成与组织形貌 | 178 |
| 5.2 Si-Mn-P中间合金对过共晶Al-Si合金的细化处理 | 180 |
| 5.2.1 Si-Mn-P中间合金细化Al-24Si添加工艺 | 180 |
| 5.2.2 Si-Mn-P中间合金对Al-24Si细化参数的确定 | 181 |
| 5.2.3 Si-Mn-P中间合金细化Al-24Si的机理分析 | 185 |
| 5.3 Si-P中间合金对超高硅Al-Si合金的细化处理 | 187 |
| 5.3.1 临界细化工艺参数的确定 | 190 |
| 5.3.2 超高硅Al-Si合金细化的热力学与动力学分析 | 193 |
| 5.4 硅相生核界面性质的第一性原理研究 | 196 |
| 5.4.1 AlP/Si界面的研究 | 197 |
| 5.4.2 Si原子在AlP表面吸附行为的第一性原理研究 | 201 |
| 参考文献 | 210 |

第1章 铝合金组织细化概论

1.1 铝及铝合金的应用与发展

一个多世纪以前,铝开始被大规模应用。铝资源丰富,价格低廉,很快便成为全世界加工制造业中最重要的金属原料之一,其生产和消费总量在金属中位居第二,仅次于钢铁。

铝是一种银白色轻金属,有良好的延展性、导电性和导热性;铝能很好地反射紫外线、防核辐射;铝的密度小,符合轻量化发展的要求;铝表面可自然形成致密的氧化膜,使其具有良好的抗腐蚀性能;铝的回收成本低,是一种可持续发展的有色金属。在纯铝中加入其他金属或非金属元素,能配制成各种可供压力加工或铸造用铝合金。铝合金的比强度(抗拉强度/密度)远比灰铸铁、铜合金和球墨铸铁的高,仅次于镁合金、钛合金和高合金钢。铝及铝合金的这些优点,使其获得了越来越广泛的应用。

随着世界经济的发展及科技水平的不断提高,世界铝的消费结构也正发生着巨大的变化。铝的消费已从最初的军工、航空航天、电力和机械等传统领域转向交通运输、建筑、包装和电子行业等领域。铝仍是一种发展潜力巨大的金属材料。而铝土矿现有储量可以保证开采数百年。铝资源的这一优势,为制造业选择铝作为原材料提供了比较长远的前景条件。

铝对其他金属的可替代性主要表现在以下几个领域:

(1) 铝对铜的可替代性。铝导线替代铜导线面临的问题是铝的电导率 and 安全性较铜略为逊色,所以铜导线一直在电线、电缆领域扮演主导角色。如果铜铝价差保持在正常水平,工业方面倾向于使用铜作为导线。但是在目前每吨铜铝价差已经超过万元的情况下,以铝导线取代铜导线,在经济上具有极大的优势。实际上,因为铝的密度只有铜的 $1/3$ 左右,所以即使铜与铝的价格一样,以体积计价,铝仍然比铜便宜得多。

(2) 铝对不锈钢的可替代性。由于镍价大幅攀升,不锈钢价格近年来也有不小的涨幅。使用不锈钢为原料,致使家用电器、器皿等生产厂家的原料成本急剧上升,而成品价格难以相应提高。铝的外观虽然略逊色于不锈钢,但在耐腐蚀性和外观上仍优于一部分的钢铁材料,而且由于价格低廉更容易被消费者接受。

(3) 铝对钢铁的可替代性。相对于钢铁材料,铝及铝合金的密度小、比强度

高, 在一些工业部门可以取代钢铁。对于世界上一些小型的金属制品加工企业来说, 可以批量购买相对较小的铝板带材, 以替代镀锌钢材。铝材还可以在焊接管、汽车发动机罩和箱盖等方面取代普通钢材。

(4) 铝材替代其他金属材料已成为当今汽车制造业轻量化的首选。当前世界汽车材料技术发展的主要方向是环保和轻量化。减轻汽车自身质量是降低汽车排放量、提高燃油效率的最有效的措施之一。新型轻量化材料的开发与应用, 将继续成为汽车材料的热点, 而铝及铝合金材料是目前汽车制造业比较现实的选择。

铝对其他金属的可替代性, 将推动全球铝消费量的增长。据测算, 仅铝导线部分替代铜导线一项, 就会使全球铝的消费量增长 20 万吨以上。如果每辆汽车的用铝量从目前的 115 kg 提高到 130 kg, 那么全世界每年新增的汽车以数千万辆计, 就将多消费百万吨铝。如果再考虑铝材及铝合金在建筑、装潢、家用电器、器皿等方面对其他金属的可替代性, 那么, 全世界因此增加的铝消费量, 将会以数百万吨计。

1.2 铝合金晶粒细化的意义

通过各种处理来改变材料的特性和性能使之变得更为有用, 这是材料工作者的重要任务和所追求的目标。铝及铝合金通常有 3 种晶粒组织, 即等轴晶、柱状晶和柱状孪晶。图 1-1 所示为 Al-2.5Mg^① 合金的等轴晶、柱状晶和柱状孪晶 3 种晶粒组织。图 1-2 为工业纯铝锭(99.7% Al) 横截面中的粗大柱状晶组织。粗大的柱状晶, 特别是柱状孪晶对合金的力学性能、表面质量及组织均匀性是极其有害的, 等轴晶粗大时也会降低力学性能, 增加铸造缺陷出现的几率。因此, 铝加工业中往往采取各种措施对铝结晶组织进行细化, 以抑制粗大的柱状晶和柱状孪晶的生成, 使粗大的等轴晶变得更加细小且分布均匀。

概括来说, 对铝及铝合金进行晶粒细化有以下优点。

(1) 提高铝合金的强度和塑韧性。Cibula^[2] (A. Cibula) 通过对 Al-4.5Cu 和 Al-10Mg 合金的系统研究发现, 随着晶粒尺寸的减小, 合金的拉伸性能会得到显著提高。Hall-Petch 公式^[3, 4] 给出了屈服强度(σ_s) 与晶粒平均直径的具体函数关系, 反映了材料的屈服强度随晶粒尺寸的减小而提高, 其关系式为

$$\sigma_s = \sigma_0 + kD^{-\frac{1}{2}} \quad (1-1)$$

式中: σ_s 为金属的屈服强度, MPa; σ_0 为晶内对变形的阻力, 相当于单晶体的屈服强度, MPa; k 为晶界结构对变形的影响, MPa· $\mu\text{m}^{1/2}$; D 为晶粒平均直径, μm 。

^① Mg 的质量分数为 2.5%。本书中所列合金的成分、元素含量和元素添加量, 若无特殊说明, 均为质量分数。